

Multicomponents system for modifying decomposing or bleaching of lignin or materials containing it or similar components and the way to use it

Patent Number: EP0717143

Publication date: 1996-06-19

Inventor(s): CALL HANS-PETER DR (DE)

Applicant(s):: LIGNOZYM GMBH (DE)

Requested Patent: ☐ EP0717143

Application Number: EP19940119981 19941216

Priority Number (s): EP19940119981 19941216

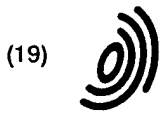
IPC Classification: D21C5/00 ; D21C9/10

EC Classification: D21C5/00B , D21C9/10F4Equivalents: BR9506801, CA2164394, CN1142255, CZ9602438, ES2122722T, FI963210, HU76126, KR197048, NZ300571, PL315913, RU2142479, ☐ WO9618770

Abstract

System for transforming, degrading or bleaching lignin, lignin-contg. materials or similar materials, comprises a poly-component system comprising: (a) opt. 1 oxidation catalyst; (b) 1 oxidising agent; (c) 1 mediator selected from hydroxylamines, hydroxylamine derivs., hydroxamic acids, hydroxamic acid derivs. and aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic and aromatic cpds. which contain 1 N-hydroxy, oxime, N-oxy or N,N-dioxy function; (d) opt. 1 co-mediator selected from aryl-substd. alcohols, carbonyl cpds., aliphatic ethers, phenol ethers and alkenes; and (e) a small amt. of a free amine of one of the mediators used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 717 143 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(51) Int. Cl.⁶: D21C 5/00, D21C 9/10

(21) Anmeldenummer: 94119981.2

03

(22) Anmeldetag: 16.12.1994

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(71) Anmelder: Lignozym GmbH
D-52499 Baesweiler (DE)

(72) Erfinder: Call, Hans-Peter Dr.
D-52531 Übach-Palmberg (DE)

(74) Vertreter: Potten, Holger
Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(54) **Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen sowie Verfahren zu seiner Anwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen sowie Verfahren zu seiner Anwendung.

Das Mehrkomponentensystem ist dadurch gekennzeichnet, daß es

- a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und
- b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und
- c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und
- d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe aromatische Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenoether und/oder Olefine (Alkene) und
- e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators umfaßt.

EP 0 717 143 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen sowie Verfahren zu seiner Anwendung.

Als heute hauptsächlich zur Zellstoffherstellung verwendete Verfahren sind das Sulfat- und das Sulfiteverfahren zu nennen. Mit beiden Verfahren wird unter Kochung und unter Druck Zellstoff erzeugt. Das Sulfat-Verfahren arbeitet unter Zusatz von NaOH und Na₂S, während im Sulfite-Verfahren Ca(HSO₃)₂ + SO₂ zur Anwendung kommt.

Alle Verfahren haben als Hauptziel die Entfernung des Lignins aus dem verwendeten Pflanzenmaterial, Holz oder Einjahrespflanzen.

Das Lignin, das mit der Cellulose und der Hemicellulose den Hauptbestandteil des Pflanzenmaterials (Stengel oder Stamm) ausmacht, muß entfernt werden, da es sonst nicht möglich ist, nicht vergilbende und mechanisch hochbelastbare Papiere herzustellen.

Die Holzstofferzeugungsverfahren arbeiten mit Steinschleifern (Holzschliff) oder mit Refinern (TMP), die das Holz nach entsprechender Vorbehandlung (chemisch, thermisch oder chemisch-thermisch) durch Mahlen defibrillieren.

Diese Holzstoffe besitzen noch einen Großteil des Lignins. Sie werden v. a. für die Herstellung von Zeitungen, Illustrierten, etc. verwendet.

Seit einigen Jahren werden die Möglichkeiten des Einsatzes von Enzymen für den Ligninabbau erforscht. Der Wirkmechanismus derartiger lignolytischer Systeme ist erst vor wenigen Jahren aufgeklärt worden, als es gelang, durch geeignete Anzuchtbedingungen und Induktorzusätze bei dem Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* zu ausreichenden Enzymmengen zu kommen. Hierbei wurden die bis dahin unbekannten Ligninperoxidasen und Manganperoxidasen entdeckt. Da *Phanerochaete chrysosporium* ein sehr effektiver Ligninabbauer ist, versuchte man dessen Enzyme zu isolieren und in gereinigter Form für den Ligninabbau zu verwenden. Dies gelang jedoch nicht, da sich herausstellte, daß die Enzyme vor allem zu einer Repolymerisation des Lignins und nicht zu dessen Abbau führen.

Ähnliches gilt auch für andere lignolytische Enzymspezies wie Laccasen, die das Lignin mit Hilfe von Sauerstoff anstelle von Wasserstoffperoxid oxidativ abbauen. Es konnte festgestellt werden, daß es in allen Fällen zu ähnlichen Prozessen kommt. Es werden nämlich Radikale gebildet, die wieder selbst miteinander reagieren und somit zur Polymerisation führen.

So gibt es heute nur Verfahren, die mit in-vivo Systemen arbeiten (Pilzsysteme). Hauptschwerpunkte von Optimierungsversuchen sind das sogenannte Biopulping und das Biobleaching.

Unter Biopulping versteht man die Behandlung von Holzhackschnitzeln mit lebenden Pilzsystemen. Es gibt 2 Arten von Applikationsformen:

1. Vorbehandlung von Hackschnitzeln vor dem Refinern oder Mahlen zum Einsparen von Energie bei der Herstellung von Holzstoffen (z.B. TMP oder Holzschliff).

Ein weiterer Vorteil ist die meist vorhandene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stoffes, ein Nachteil die schlechtere Endweiße.

2. Vorbehandlung von Hackschnitzeln (Softwood/Hardwood) vor der Zellstoffkochung (Kraftprozeß, Sulfiteprozeß). Hier ist das Ziel, die Reduzierung von Kochchemikalien, die Verbesserung der Kochkapazität und "extended cooking".

Als Vorteile werden auch eine verbesserte Kappareduzierung nach dem Kochen im Vergleich zu einem Kochen ohne Vorbehandlung erreicht.

Nachteile dieser Verfahren sind eindeutig die langen Behandlungszeiten (mehrere Wochen) und v.a. die nicht gelöste Kontaminierungsgefahr während der Behandlung, wenn man auf die wohl unwirtschaftliche Sterilisation der Hackschnitzel verzichten will.

Das Biobleaching arbeitet ebenfalls mit in-vivo Systemen. Der gekochte Zellstoff (Softwood/Hardwood) wird vor der Bleiche mit Pilz beimpft und für Tage bis Wochen behandelt. Nur nach dieser langen Behandlungszeit zeigt sich eine signifikante Kappzahlerniedrigung und Weißsteigerung, was den Prozeß unwirtschaftlich für eine Implementierung in den gängigen Bleichsequenzen macht.

Eine weitere meist mit immobilisierten Pilzsystemen durchgeführte Applikation ist die Behandlung von Zellstoffabkationsabwässern, insbesondere Bleichereiabwässern zu deren Entfärbung und Reduzierung des AOX (Reduzierung von chlorierten Verbindungen im Abwasser, die Chlor- oder Chlordioxid-Bleichstufen verursachen).

Darüberhinaus ist bekannt, Hemicellulasen u.a. Xylanasen, Mannanasen als "Bleichbooster" einzusetzen.

Diese Enzyme sollen hauptsächlich gegen das nach dem Kochprozeß das Restlignin zum Teil überdeckende repräsentative Xylan wirken und durch dessen Abbau die Zugänglichkeit des Lignins für die in dem nachfolgenden Bleichsequenzen angewendeten Bleichchemikalien (v.a. Chlordioxyd) erhöhen. Die im Labor nachgewiesenen Einsparungen von Bleichchemikalien wurden in großem Maßstab nur bedingt bestätigt, so daß man diesen Enzymtyp allenfalls als Bleichadditiv einstufen kann.

Ein weiterer, in letzter Zeit untersuchter möglicher Einsatz von lignolytischen Enzymen oder Pilzen wurde bei der "Kohleverflüssigung" erkennbar. Vorläufige Untersuchungen zeigen die prinzipielle Möglichkeit, Braun- oder Steinkohle mit Hilfe von in vivo Behandlung mit z.B. Weißfäulepilzen wie Phanerochaete chrysosporium anzugreifen und zu verflüssigen (Inkubationszeit mehrere Woche). (Bioengineering 4.92. 8 Jg.)

5 Die mögliche Struktur von Steinkohle zeigt ein dreidimensionales Netzwerk von polycyclischen, aromatischen Ring-systemen mit einer "gewissen" Ähnlichkeit zu Ligninstrukturen.

Als Cofaktor neben den lignolytischen Enzymen nimmt man Chelatsubstanzen (Siderophoren, wie Ammoniumoxalat) und Biotenside an.

10 In der Anmeldung PCT/EP87/00635 wird ein System zur Entfernung von Lignin aus lignincellulosehaltigem Material unter gleichzeitiger Bleiche beschrieben, welches mit lignolytischen Enzymen aus Weißfäulepilzen unter Zusatz von Reduktions- und Oxidationsmitteln und phenolischen Verbindungen als Mediatoren arbeitet.

In der DE 4008893C2 werden zusätzlich zu Red/Ox-System "Mimic Substanzen", die das aktive Zentrum (prosthatische Gruppe) von lignolytischen Enzymen simulieren, zugesetzt. So konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden.

15 In der Anmeldung PCT/EP92/01086 wird als zusätzliche Verbesserung eine Redoxkaskade mit Hilfe von im Oxidationspotential "abgestimmten" phenolischen oder nichtphenolischen Aromaten eingesetzt.

Bei allen drei Verfahren ist die Limitierung für einen großtechnischen Einsatz die Anwendbarkeit bei geringen Stoffdichten (bis maximal 4%) und bei den beiden letzten Anmeldungen die Gefahr des "Ausleachens" von Metallen beim Einsatz der Chelatverbindungen, die v.a. bei nachgeschalteten Peroxidbleichstufen zur Zerstörung des Peroxids führen können.

20 Aus WO/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität von Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert werden.

Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12619 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert.

25 Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

30 Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergent-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Zwar wird in der Beschreibung der Anmeldung auf eine Verwendbarkeit zum Behandeln von Lignin verwiesen, aber eigene Versuche mit den in den Anmeldungen konkret offenbarten Substanzen zeigten, daß sie als Mediatoren zur Steigerung der Bleichwirkung der Peroxidasen beim Behandeln von ligninhaltigen Materialien keine Wirkung zeigten!

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein System zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen zur Verfügung zu stellen, welches effektiver ist als bekannte Systeme.

35 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Mehrkomponentensystem, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

40 c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi- Funktion enthalten und

45 d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether und/oder Olefine (Alkene) und

e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators umfaßt.

50 Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Oxidationskatalysatoren.

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Comediator.

55 Als Oxidationskatalysatoren werden im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem bevorzugt Enzyme eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

Als Enzym können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklature, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD⁺ oder NADP⁺ (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O₂) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3. mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: quione-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD⁺, NADP⁺ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3.

In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH-Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.3.1) Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf CH-NH₂-Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99).

Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O₂) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken.

Die Akzeptoren sind hier NADP⁺ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO₂-Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO₂-Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O₂) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben. Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD⁺, NADP⁺ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O₂) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O₂) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O₂) (1.9.3), NO₂-Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O₂) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donor wirken.

Die Akzeptoren sind NAD⁺ oder NADP⁺ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

Desweiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16.

Als Akzeptoren wirken NAD⁺ oder NADP⁺ (1.16.1) oder Sauerstoff (O₂) (1.16.3).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z.B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH₂-Gruppen, die zu -CHOH-oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6) die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase) (1.11.1.14).

Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD⁺, NADP⁺ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O₂) als Akzeptor besonders bevorzugt.

Von den Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.

Diese Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

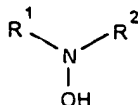
Für die insbesondere bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff Ozon, H₂O₂, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxidbenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH, OOH, Singulett-Sauerstoff, Superoxid (O₂⁻), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O₂⁺), Dioxrane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können z.B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können (z.B. Caro'sche Säure + Benzotriazol ergibt Hydroxybenzotriazol) oder diesen direkt umsetzen können.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente C) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N-Dioxi-Funktion enthält und/oder eine der im folgenden genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV oder V, wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die Verbindungen der Formel III, IV und V besonders bevorzugt und Verbindungen der Formel IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Hydroxylamine: (offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel I



I

Wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten R¹ und R², die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, C₁-C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C₁-C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R³ substituiert sein können und wobei der Rest R³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R³ weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy-, C₁-C₃-alkyl-, C₁-C₃-alkoxy- substituiert sein können und wobei die Reste R¹ und R² gemeinsam eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: (-CHR⁴)_n, (-CR⁴=CH-)_m und wobei R⁴ ein Substituent ist der wie R³ definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

Beispiele:

Hydroxylamine

N,N-Dipropylhydroxylamin
N,N-Diisopropylhydroxylamin
N-Hydroxypyrrolidin
N-Hydroxypiperidin
N-Hydroxyhexahydroazepin
N,N-Dibenzylhydroxylamin

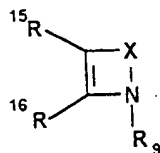
Phenylhydroxylamin

3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure

2-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure

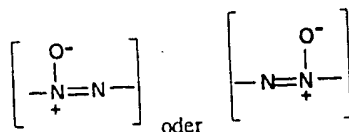
N-Sulfomethylhydroxylamin

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



II

Wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR_{10}-)_p$, $(-CR_{10}=N-)_p$, $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$



und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können,

und wobei die Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G-dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$ oder $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$.

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können und wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein können und wobei der Rest R^{19} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

Beispiele:

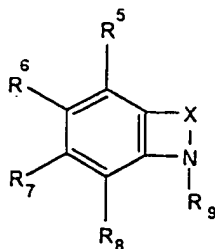
1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure

1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

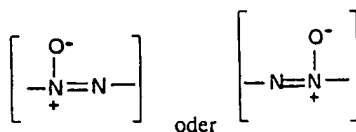
EP 0 717 143 A1

5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
 4-(2,2Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol
 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
 1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
 1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
 1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
 Verbindungen der allgemeinen Struktur III sind:



III

Wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR_{10-})_p$, $(-CR_{10}=N-)_p$, $(-CR_{11}=CR_{12-})_p$



und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R^5 bis R^{12} können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^{12} weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^{12} unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{13} substituiert sein können und wobei der Rest R^{13} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R^{13} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{14} substituiert sein können und wobei der Rest R^{14} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

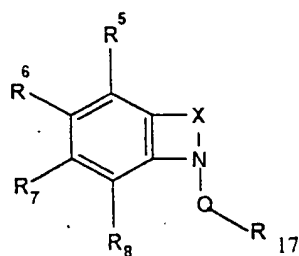
Beispiele:

1-Hydroxy-benzimidazole

- 5 1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure
 1-Hydroxybenzimidazol
 2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol
 2-Phenyl-1-hydroxybenzimidazol

10 1-Hydroxyindole

2-Phenyl-1-hydroxyindol
 Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:



IV

Wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_m$, $(-CR^{10}=N-)_m$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_m$



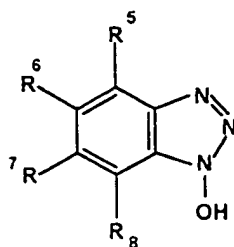
oder

und m gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} gilt das oben gesagte.

- 45 R^{17} kann sein: Wasserstoff, C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -Carbonyl deren C_1 - C_{10} -alkyl und C_1 - C_{10} -carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R^{18} , der wie R^3 definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Von den Substanzen der Formel IV sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V)



V

Die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

Beispiele:

1H-Hydroxybenzotriazole

- 1-Hydroxybenzotriazol
- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz.
- 1-Hydroxybenzotriazol Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
- 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol

- 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 10 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 15 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 20 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 25 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dinitro-2,3-di-p-totolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 30 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-(1-Methylehyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 35 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
- 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 40 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 45 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
- 4,5,6,7-Tetraflour-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Tetraflourethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 50 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
- 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
- 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol
- 6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 55 6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol
- 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 6-[(5-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
- 6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
- 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol

6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-monohydrochlorid

5 **3H-Benzotriazol-1-Oxide**

3H-Benzotriazol-1-oxid
 6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 10 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
 15 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 20 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 25 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 30 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 35 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid

2H-Benzotriazol-1-oxide

2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 40 6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 45 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 50 2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 55 5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid

- 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 10 2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-(N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 15 2-[4-(N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 20 2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 25 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 30 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 35 2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 40 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 45 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 50 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[1]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 55 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

- 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 Weiterhin bevorzugt sind Heterocyden, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxy-, N,N-Dioxy-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:
 Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, Dihydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetrazole, Pentazole,
 10 Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazol, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren Benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, Indolizine, Indazole, Benzimidazole, Benztriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole.
 15 Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyden wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline
 20 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine
 25 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline
 [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine
 30 [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine
 35 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin
 40 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin
 [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine
 45 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine
 50 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin
 55 [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin

[1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin
 Tetrazolo[1,5-a]pyridine
 Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline
 5 Tetrazolo[1,5-a]quinoline
 Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline
 Tetrazolo[1,5-b]pyridazine
 Tetrazolo[1,5-b]cinnoline
 Tetrazolo[5,1-a]phthalazine
 10 Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-a]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-c]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-a]pyrazine
 15 Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine

20 **Sonstige:**

Chinolin-N-oxid
 Isochinolin-N-oxid

25 N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin
 β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäure
 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimido-benzimidazolin
 Das erfindungsgemäße Mehrkoponentensystem (d) umfaßt beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole
 wie z.B.

30 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 35 Ethylenglykolmonophenylether
 2-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 40 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
 45 Olefine (Alkene)
 z.B.
 2-Allylphenol
 2-Allyl-6-methylphenol
 Allylbenzol
 50 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
 p-Methoxystyrol
 1-Allylimidazol
 1-Vinylimidazol
 Styrol
 55 Stilben
 Allylphenylether
 Zimtsäurebenzylester
 Zimtsäuremethylester
 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin

- 1,2,4-Trivinylcyclohexan
- 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
- 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester
- Squalen
- 5 Benzoinallylether
- Cyclohexen
- Dihdropyran
- N-Benzylzimtsäureanilid
- mit Vorzug Phenoether
- 10 wie z.B.
- 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
- 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
- 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
- 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
- 15 Homovanillylalkohol
- 4-Hydroxybenzylalkohol
- 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
- 2-Methoxybenzylalkohol
- 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
- 20 3,4-Dimethoxybenzylamin
- 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
- Veratrylalkohol
- Coniferylalkohol
- Veratrol
- 25 Anisol
- mit Vorzug Carbonylverbindungen wie z.B.
- 4-Aminobenzophenon
- 4-Acetylbiphenyl
- Benzophenon
- 30 Benzil
- Benzophenonhydrazon
- 3,4-Dimethoxybenzaldehyd
- 3,4-Dimethoxybenzoesäure
- 3,4-Dimethoxybenzophenon
- 35 4-Dimethylaminobenzaldehyd
- 4-Acetylbiphenylhydrazon
- Benzophenon-4-carbonsäure
- Benzoylacetone
- Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon
- 40 Benzoin
- Benzoinoxim
- N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin
- 2-Amino-5-chlor-benzophenon
- 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd
- 45 4-Methoxybenzaldehyd
- Anthrachinon-2-sulfonsäure
- 4-Methylaminobenzaldehyd
- Benzaldehyd
- Benzophenon-2-carbonsäure
- 50 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid
- (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon
- Benzylphenyllessigsäureanilid
- N-Benzylbenzanilid
- 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon
- 55 4,4'-Bis-(diacetylamin)-benzophenon
- 2-Chlorbenzophenon
- 4,4'-Dihydroxybenzophenon
- 2,4-Dihydroxybenzophenon
- 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydrazin

4-Hydroxybenzophenon
 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
 4-Methoxybenzophenon
 3,4-Dihydroxybenzophenon

5 p-Anissäure
 p-Anisaldehyd
 3,4-Dihydroxybenzaldehyd
 3,4-Dihydroxybenzoesäure
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd
 10 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure
 4-Hydroxybenzaldehyd
 Salicylaldehyd
 Vanillin
 Vanillinsäure

15 Durch den Zusatz der unter d) und e) genannten Verbindungen des Mehrkomponentensystems erfolgt eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen in situ d.h. während der Reaktion und führt überraschenderweise zu wesentlichen Verbesserung der Kappareduktion oder Verringerung der Mediatordosage.

Die unter d) in Anspruch 1 genannten Zusatzstoffe werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,5 mg pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,01 bis 0,1 mg pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

Das freie Amin des jeweiligen Mediators wird vorzugsweise im Verhältnis Mediator/Amin von 100:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 20:1 bis 1:1, insbesondere bevorzugt 10:1 bis 2:1 eingesetzt.

Die Wirksamkeit des Mehrkomponentensystems beim Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen ist häufig nochmals gesteigert, wenn neben den genannten Bestandteilen noch Mg^{2+} Ionen vorhanden sind. Die Mg^{2+} Ionen können beispielsweise als Salz, wie z.B. $MgSO_4$, eingesetzt werden. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,1 - 2mg/g ligninhaltigem Material vorzugsweise bei 0,2 - 0,6 mg/g.

In manchen Fällen läßt sich eine weitere Steigerung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems dadurch erreichen, daß das Mehrkomponentensystem neben den Mg^{2+} Ionen auch Komplexbildner wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentamethylphosphonsäure (DTMPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) etc. enthält. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,2 - 5 mg/g ligninhaltigem Material vorzugsweise bei 1 - 3mg.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in einem Verfahren zu Behandeln von Lignin erfolgt beispielsweise dadurch, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis e) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wässrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.

35 Vorzugsweise wird ein Verfahren unter Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis 10 bar und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 - 95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40 % durchgeführt.

Ein für den Einsatz von Enzymen bei der Zellstoffbleiche ungewöhnlicher und überraschender Befund ist, daß beim Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems eine Steigerung der Stoffdichte eine erhebliche Steigerung der Kappaerniedrigung ermöglicht.

40 Überraschenderweise führte somit eine erhöhte Stoffdichte zu einer besseren Aktivität des Mehrkomponentensystems.

Aus ökonomischen Gründen bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Verfahren bei Stoffdichten von 12 bis 15 %, besonders bevorzugt 14 bis 15 % durchgeführt.

45 Überraschenderweise zeigte sich ferner, daß eine saure Wäsche (pH 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) oder Q-Stufe (pH-Wert 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) vor der Enzym-Mediatorstufe bei manchen Zellstoffen zu einer erheblichen Kappazahlerniedrigung im Vergleich zur Behandlung ohne diese spezielle Vorbehandlung führt. In der Q-Stufe werden als Chelatbildner die zu diesem Zwecke üblichen Substanzen (wie z.B. EDTA, DTPA) eingesetzt. Sie werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 %/o bis 1 %/o besonders bevorzugt 0,1 %/o bis 0,5 %/o eingesetzt.

50 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 100 bis 100.000 IU Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 1.000 bis 40.000 IU Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,01 mg bis 100 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,01 bis 50 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

55 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,5 bis 80 mg Mediator pro g ligninhaltiges Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,5 bis 40 mg Mediator pro g ligninhaltiges Material eingesetzt.

Mittels des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems konnten beispielsweise bei der Bleiche von Sulfatzellstoffen (Softwood) das völlig überraschende Ergebnis einer Reduzierung der Kappazahl von ca. 30 auf 10 innerhalb von 1 bis 4 Stunden selbst bei einer hohen Konsistenz im Bereich von etwa 15 % erzielt werden, wobei durch Zusatz

der Komponenten d) und e) gemäß Anspruch 1 eine erhebliche Verminderung der Konzentration der Komponente c) (Mediator) möglich ist.

Gleichzeitig können Reduktionsmittel zugegeben werden, die zusammen mit den vorhandenen Oxidationsmitteln zur Einstellung eines bestimmten Redoxpotentials dienen.

Als Reduktionsmittel können Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thioverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Gluthation etc. eingesetzt werden.

Die Reaktion läuft beispielsweise bei Laccase unter Sauerstoffzufuhr oder Sauerstoffüberdruck ab, bei den Peroxidasen (z.B. Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen) mit Wasserstoffperoxid. Dabei können beispielsweise der Sauerstoff auch durch Wasserstoffperoxid + Katalase und Wasserstoffperoxid durch Glucose + GOD oder andere Systeme in situ generiert werden.

Außerdem können dem System Radikalbildner oder Radikalfänger (Abfangen von beispielsweise OH⁻ oder OOH⁻ Radikalen) zugesetzt werden. Diese können das Zusammenspiel innerhalb der Red/Ox- und Radikalmediatoren verbessern.

Der Reaktionslösung können auch weitere Metallsalze zugegeben werden.

Diese sind im Zusammenwirken mit Chelatbildnern als Radikalbildner oder Red/Ox-Zentren wichtig. Die Salze bilden in der Reaktionslösung Kationen. Solche Ionen sind u.a. Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Ti³⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺.

Die in der Lösung vorhandene Chelate können darüberhinaus als Mimicsubstanzen für die Enzyme, beispielsweise für die Laccasen, (Kupferkomplexe) oder für die Lignin- oder Manganperoxidasen (Hämkomplexe) dienen. Unter Mimicsubstanzen sind solche Stoffe zu verstehen, die die prosthetischen Gruppen von (hier) Oxidoreduktasen simulieren und z.B. Oxidationsreaktionen katalysieren können.

Weiterhin kann dem Reaktionsgemisch NaOCl zugesetzt werden. Diese Verbindung kann im Zusammenspiel mit Wasserstoffperoxid Sündlettsauerstoff bilden.

Schließlich ist es auch möglich, unter Einsatz von Detergentien zu arbeiten. Als solche kommen nicht-ionische, anionische, kationische und amphotere Tenside in Betracht. Die Detergentien können die Penetration der Enzyme und Mediatoren in die Faser verbessern.

Ebenso kann es für die Reaktion förderlich sein Polysaccharide und/oder Proteine zuzusetzen. Hier sind insbesondere als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelatine und Albumin zu nennen.

Diese Stoffe dienen hauptsächlich als Schutzkolloide für die Enzyme.

Weitere Proteine, die zugesetzt werden können, sind Proteasen wie Pepsin, Bromelin, Papain usw.. Diese können u.a. dazu dienen, durch den Abbau des im Holz vorhandenen Extensins Chydroxypholinreiches Protein einen besseren Zugang zum Lignin zu erreichen.

Als weitere Schutzkolloide kommen Aminosäuren, Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, PEG-Typen der verschiedensten Molekulargewichte, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur bei der Delignifizierung (Bleiche) von Sulfat-, Sulfite-, Organosolv-o.a. Zellstoffen und von Holzstoffen eingesetzt werden, sondern auch bei der Herstellung von Zellstoffen allgemein, sei es aus Holz- oder Einjahrespflanzen, wenn eine Defibrillierung durch die üblichen Kochverfahren (verbunden eventuell mit mechanischen Verfahren oder Druck) d.h. eine sehr schonende Kochung bis zu Kappazahlen, die im Bereich von ca. 50 - 120 Kappa liegen können, gewährleisten ist.

Bei der Bleiche von Zellstoffen wie auch bei der Herstellung von Zellstoffen kann die Behandlung mehrfach wiederholt werden, entweder nach Wäsche und Extraktion des behandelten Stoffes mit NaOH oder ohne diese Zwischenschritte. Dies führt zu noch wesentlich weiter reduzierbaren Kappawerten und zu erheblichen Weißsteigerungen. Ebenso kann vor der Enzym/Mediatorbehandlung eine O₂-Stufe eingesetzt werden oder auch wie bereits erwähnt eine saure Wäsche oder Q-Stufe (Chelatstufe) ausgeführt werden.

Bei der "Verflüssigung" von Kohle (Steinkohle, Braunkohle) wird eine ähnliche Verfahrensführung wie bei der Delignifizierung (Bleiche) von Holz oder Einjahrespflanzenzellstoff eingesetzt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1/2

Beispiel: Enzymatische Bleiche und Sulfatzellstoff.

Beispiel 1:

30 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (~ 100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

i) 120 ml Leitungswasser werden mit 150 mg Hydroxybenzotriazol (HBT), 15 mg Benzotriazol (BT) und 3 mg Benzophenon (B) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzymes pH 4,5 resultiert. Dazu werden 4.000 IU (1 IU = Umsatz von 1 µM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einen, Nylonsieb (30µm) gewaschen und 1 Std. bei 60°C, 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

(vgl. Tabelle 1)

(vgl. Tabelle 2)

Änderungen Beispiel/Tabelle 2:

mit 75 mg Hydroxybenzotriazol, 7,5 mg Benzotriazol und 0,02 mg Veratrylalkohol.

Beispiel 3

Beispiel: Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff.

30 g atro Zellstoff (Softwood), Stoffdichte 30% (- 100 g feucht), werden zu folgender Lösung gegeben:

1. 120 ml Leitungswasser werden mit 60 mg DTPA und 15 mg MgSO₄ unter Rühren versetzt. Der pH-Wert wird mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzymes pH 4,5 resultiert. Dazu werden 4.000 IU (1 IU = Umsatz von 1 µM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Überdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Std. bei 60 °C, 8 % Stoffdichte und 2 % NaOH pro g Stoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 4

Beispiel: Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoffen mit vorgeschalteter Q-Stufe.

30 g atro Zellstoff (Softwood 1 und Softwood 2), Stoffdichte 30% (~100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

1) Q-Stufe: 120 ml Leitungswasser werden mit 90 mg DTPA versetzt und der pH-Wert mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes pH 4,5 resultiert. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Anschließend wird der Stoff in einem verschlossenem Becherglas bei 90°C belassen.

Anschließend wird gut gewaschen (Leitungswasser), der Stoff auf 30% Stoffdichte gebracht und zu folgender Lösung gegeben:

2) Laccase/Extraktionsstufe: 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenzotriazol unter Rühren versetzt. Der pH-Wert wird mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4,5 resultiert. Dazu werden 4.000 IU (1 IU = Umsatz von 1 µM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Std. inkubiert.

EP 0 717 143 A1

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30µm) gewaschen und 1 Std. bei 60°C, 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. In Parallelansätzen wird die Kappazahl nach Q-Stufe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 5

Beispiel: Enzymatische Bleiche und Sulfatzellstoff.

30 g atro Zellstoff (Softwood 1/Softwood 2), Stoffdichte 30 % (- 100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenztriazol (Softwood 1) und 150 bzw. 300 mg Hydroxybenztriazol (Softwood 2) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4,5 resultiert. Dazu werden 4.000 IU (1 IU = Umsatz von µM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von *Coriolus versicolor* pro g Stoff gegeben. Es wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min. mit einem Teigkneteter gemixt.

Bei 15% Stoffdichte werden 30 g atro = 100 g feuchter Zellstoff auf 200 g Gesamtmenge gegeben, d.h. 80 ml Leitungswasser werden vorgegeben und auf 100 ml aufgefüllt. Ansonsten wird wie bei 10 % Stoffdichte verfahren.

Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einen Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Std. bei 60 °C, 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiele/Tabellen:

Beispiel 1

Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff (Softwood) (O₂ delignifiziert)

Tabelle 1

System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Ligninabbau %
0-Wert	11	10	9,1
L+5 mg HBT/g	7,5	5,8	47,3
L+5 mg HBT/g BT/B	6,9	4,9	54,5
L+5 mg HBT/g		8,5	22,8
L+5 mg HBT/g BT/B		6,1	44,6
2.)3.) unter Druck 10 bar 4.)5.) Luft B = Benzophenon L = Laccase			

Beispiel 2Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff (Softwood) (O_2 delignifiziert)

Tabelle 2

System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Ligninabbau %
0-Wert	11	10	9,1
L+2,5 mg HBT/g	8,5	7,6	31
L+2,5 mg HBT/g BT/VA	8,1	6,4	42
VA = Veratrylalkohol L = Laccase			

Beispiel 3

Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff (Softwood)

Tabelle 3

System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Ligninabbau %
0-Wert	28,7	26,8	6,7
L+10 mg HBT/g	21	17,8	38,2
L+10 mg HBT/g + (A)	19,1	14,9	48,1
(A) = 2 mg/g Stoff DTPA 0,5 mg/g Stoff $MgSO_4$ L = Laccase			

Beispiel 4

5

Tabelle 4

10

15

20

25

System	Kappa vor Q	Kappa nach Q	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Kappa n. Q - E
0-Wert SW 1	28	23,5	28	24,4	22,4
L + 10 mg HBT/g (SW 1)	28		24,5	17,6	
L + 10 mg HBT/g (SW 1)	28	23,5	18,6	14,8	
0-Wert SW 2	22,7	21,6	22,7	21,5	21,6
L + 10 mg HBT/g (SW 2)	22,7		21,9	16,4	
L + 10 mg HBT/g (SW 2)	22,7	21,6	16,1	14,4	
L = Laccase kappa-Reduzierung: SW1: 37,2 % ohne Q und 47,2 % mit Q SW2: 27,8 % ohne Q und 36,6 % mit Q					

Beispiel 5:

30

Tabelle 5

35

40

45

System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Stoffdichte	Ligninentfernung %
0-Wert SW 1	28,7	26,8		6,6
10 mg HBT/g SW 1	21	17,8	10	38
10 mg HBT/g SW 1	18,9	14,8	15	47,7
0-Wert SW 2	15	14,1		6
5 mg HBT/g SW 2	10,1	7,2	10	52
5 mg HBT/g SW 2	7,8	5,4	15	64
10 mg HBT/g SW 2	7	5,1	10	66

50 Beispiel 7

Beispiel: Enzymatische Bleiche und Sulfatzellstoff.

30 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (-100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

55

1) 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenzotriazol unter Rühren versetzt, der pH Wert mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4,5 resultiert. Dazu werden 1000 bzw. 10.000 IU (IU=Umsatz von 1 µM Syringaldazin/min/ml Enzym Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff

gegeben, 1000 IU Ligninperoxidase/g Stoff, 1000 IU Peroxidase (Meerrettich)/g Stoff, 1000 IU Tyrosinase/g Stoff jeweils in getrennten Ansätzen. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

5 Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nytonsieb (30µm) gewaschen und 1- Std. bei 60°C , 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. (vgl. Tabelle 7)

10

Tabelle 7

Enzyme	Kappa (Zellstoff) vor Behandlung	Kappa (Zellstoff) nach Behandlung
15 Ligninperoxidase	15,2	11,3
Peroxidase (Meerrettich) 19036 Serva	15,2	11,75
Thyrosinase T-7755 Sigma	15,2	11,35
Laccase 10000 IU	15,2	5,5
20 Laccase 1000 IU	15,2	10,0

25 Beispiel 8

Beispiel: Enzymatische Bleiche und Sulfatzellstoff.

30 g atro Zellstoff (Softwood/Hardwood), Stoffdichte 30% (-100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

30

1) 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenzotriazol unter Rühren versetzt, der pH Wert mit 0.5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4,5 resultiert. Dazu werden 20000 IU (IU=Umsatz von 1 m Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

35

Danach wird der Stoff in einem auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nytonsieb (30µm) gewaschen und 1 Std. bei 60°C , 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.

40

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

Es wurde eine Kappazahlreduzierung von 15 bis 6 bei Hardwood und von 30 bis 15 bei Softwood erzielt.

Beispiel 9

45 Beispiel: Enzymatische Bleiche von Strohzeilstoff

30 g atro Strohzeilstoff, Stoffdichte 30% (-100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

50

1) 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenzotriazol unter Rühren versetzt, der pH Wert mit 0.5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4.5 resultiert. Dazu werden 20000 IU (IU=Umsatz von 1µm Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

55

Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nytonsieb (30µm) gewaschen und 1 Std. bei 60°C , 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

Es wurde eine Kappazahlreduzierung von 65 auf 14 erreicht.

EP 0 717 143 A1

Beispiel 10

Beispiel: Enzymatische Bleiche und Sulfitzellstoff.

- 5 30 g atro Zellstoff (Sulfitzellstoff), Stoffdichte 30% (-100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:
- 1) 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenzotriazol unter Rühren versetzt, der pH Wert mit 0,5 m H_2SO_4 so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4,5 resultiert. Dazu werden 20000 IU (IU=Umsatz von 1uM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von *Coriolus versicolor* pro g Stoff gegeben. Die Lösung
- 10 wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.
- Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.
- Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30um) gewaschen und 1 Std. bei 60°C , 8% Stoffdichte und 2% NaOH
- 15 pro g Stoff extrahiert.
- Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.
- Es wurde eine Kappazahlreduzierung von 15,5 auf 5,2 erreicht.

Beispiel 11

- 20 Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff (Softwood/ O_2 delignifiziert/Hardwood (2fache Behandlung)

- 30 g atro Zellstoff (Hardwood oder Softwood), Stoffdichte 30% (-100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:
- 25 1) 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg Hydroxybenzotriazol unter Rühren versetzt, der pH Wert mit 0,5 m H_2SO_4 so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4,5 resultiert. Dazu werden 20000 IU (IU=Umsatz von 1uM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von *Coriolus versicolor* pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.
- 30 Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.
- Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30um) gewaschen und 1 Std. bei 60 °C , 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.
- 35 a) Direkt nach der Inkubation wird ohne Waschschrift Enzym + Mediator zugegeben, gemixt (2 min) und die Reaktion erneut durchgeführt (gleiche Zudosierung wie in der ersten Behandlung).
- b) Direkt nach der Inkubation wird nach dem Waschschrift und dem Auspressen des Stoffes auf 30% Stoffdichte die Reaktion durch Zuführen aller Komponenten nochmal durchgeführt.
- 40 c) Nach erneuter Wäsche des Stoffes, nach Extraktion und Abpressen des Stoffes auf 30% Stoffdichte wird die Reaktion durch Zuführen aller Komponenten nochmals durchgeführt.

45

50

55

Hardwood: Kappazahlsenkung	Softwood: Kappazahlsenkung
a) 15 auf 5	a) 15,5 auf 4,2
b) 15 auf 3,5	b) 15,5 auf 3
c) 15 auf 2,5	c) 15,2 auf 2,2

Beispiel 12

Beispiel: Enzymatische Bleiche von Holzschliff

30 g atro Holzstoff (Fichte) Stoffdichte 30% (-100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

1) 120 ml Leitungswasser werden mit 300 mg N-Hydroxyhexahydroacepin unter Rühren versetzt, der pH Wert mit 0.5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzyms pH 4.5 resultiert. Dazu werden 1000 IU (IU=Umsatz von 1µM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45 °C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nyonsieb (30µm) gewaschen.

Es konnte eine Weißegradsteigerung von 7% ISO-Weiße erzielt werden.

Patentansprüche

1. System zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Mehrkomponentensystem,

a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi- Funktion enthalten, und

d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierte Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether oder Olefine (Alkene) und

e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators umfaßt.

2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den genannten Bestandteilen a) bis e) auch Mg²⁺ Ionen umfaßt.

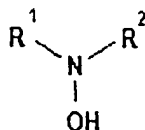
3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationskatalysator eingesetzt wird, vorzugsweise Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 - 1.97.

4. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als Elektronenakzeptor verwenden, eingesetzt werden.

5. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2.) eingesetzt wird.

6. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate in Ein- oder Mehrkomponentensystemen eingesetzt werden.

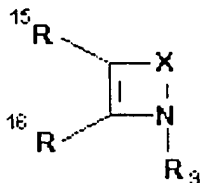
7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel I eingesetzt werden.



I

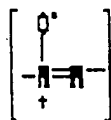
Wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten R^1 und R^2 , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^3 substituiert sein können und wobei der Rest R^3 eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R^3 weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können und wobei die Reste R^1 und R^2 gemeinsam eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: $(-CHR^4)_n$, $(-CR^4=CH)_m$ und wobei R^4 ein Substituent ist der wie R^3 definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

8. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel II eingesetzt werden

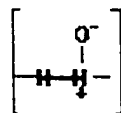


Formel II

Wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$



oder



und p gleich 1 oder 2 ist.

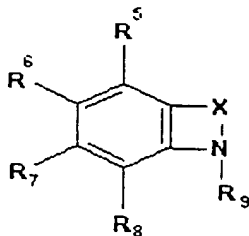
wobei die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und

sufamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$ oder $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$.

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können

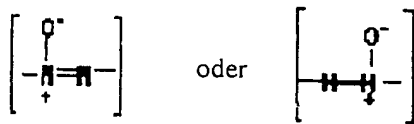
und wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können und wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein können und wobei der Rest R^{19} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

9. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt werden.



Formel III

Wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(N=CR_{10}-)_p$, $(-CR_{10}=N-)_p$, $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$

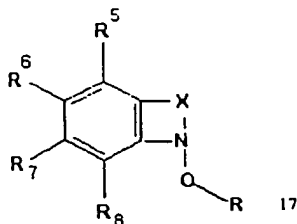


und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R^5 bis R^{12} können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und deren amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^{12} unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{13} substituiert sein können und wobei der Rest R^{13} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie

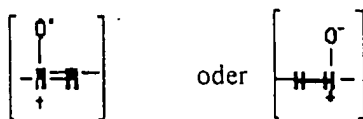
deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen der Restes R¹³ unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R¹⁴ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁴ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden.



Formel IV

Wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-), (-CR¹⁰=N-), (-CR¹¹=CR¹²-)_p

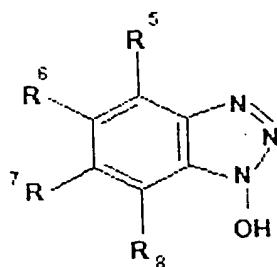


und p gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste R⁵ bis R⁸ und R¹⁰ bis R¹² gilt das oben gesagte.

R¹⁷ kann sein: Wasserstoff, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀ Carbonyl, deren C₁-C₁₀-alkyl und C₁-C₁₀-carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R¹⁸, der wie R³ definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

11. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenzotriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach folgender Formel V eingesetzt werden.



(Formel V):

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können und wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein können und wobei der Rest R^{19} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

12. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von Azolen eingesetzt werden.

13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen, die eine Triazolo- oder Tetrazoloeinheit enthalten, wie z.B.

- [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine
- [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine
- [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline
- [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline
- [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline
- [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline
- [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
- [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine
- [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine
- [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine
- [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline
- [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
- [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine
- [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine
- [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine
- [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline
- [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine
- [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine
- [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine
- [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine

[1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin
 5 [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline
 10 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin
 15 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin
 20 [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin
 25 [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin
 Tetrazolo[1,5-a]pyridine
 Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline
 Tetrazolo[1,5-a]quinoline
 Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline
 30 Tetrazolo[1,5-b]pyridazine
 Tetrazolo[1,5-b]cinnoline
 Tetrazolo[5,1-a]phthalazine
 Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine
 35 Tetrazolo[1,5-a]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-c]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-a]pyrazine
 Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
 40 Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine

14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
 45 dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel z.B. Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Peramieisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoessäure, Perchlorsäure, Perchlorate, Peracetate, Persulfate, Peroxide, Sauerstoffspezies und Radikale wie OH, OOH Singulett-sauerstoff, Ozon, Superoxid (O_2^-), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxitane, Fremy Radikal eingesetzt werden.

15. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole sind
 z.B.
 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 55 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 Ethylenglykolmonophenylether

2-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
 sind.

16. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Olifine (Alkene) z.B.

2-Allylphenol
 2-Allyl-6-methylphenol
 Allylbenzol
 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
 p-Methoxystyrol
 1-Allylimidazol
 1-Vinylimidazol
 Styrol
 Stilben
 Allylphenylether
 Zimtsäurebenzylester
 Zimtsäuremethylester
 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
 1,2,4-Trivinylcyclohexan
 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester
 Squalen
 Benzoinallylether
 Cyclohexen
 Dihydropyran N-Benzylzimtsäureanilid sind.

17. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Phenoletter z.B.

..2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
 Veratrol
 Anisol
 sind.

18. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Carbonylverbindungen z.B. 4-Aminobenzophenon

4-Acetylbiphenyl
 Benzophenon
 Benzil
 Benzophenonhydrazon

3,4-Dimethoxybenzaldehyd
 3,4-Dimethoxybenzoesäure
 3,4-Dimethoxybenzophenon
 4-Dimethylaminobenzaldehyd
 5 4-Acetylbiphenylhydrazon
 Benzophenon-4-carbonsäure
 Benzoylacetone
 Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon
 Benzoin
 10 Benzoinoxim
 N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin
 2-Amino-5-chlor-benzophenon
 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd
 4-Methoxybenzaldehyd
 15 Anthrachinon-2-sulfonsäure
 4-Methylaminobenzaldehyd
 Benzaldehyd
 Benzophenon-2-carbonsäure
 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid
 20 (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon
 Benzylphenyllessigsäureanilid
 N-Benzylbenzanilid
 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon
 4,4'-Bis-(diacetylamino)-benzophenon
 25 2-Chlorbenzophenon
 4,4'-Dihydroxybenzophenon
 2,4-Dihydroxybenzophenon
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin
 4-Hydroxybenzophenon
 30 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
 4-Methoxybenzophenon
 3,4-Dihydroxybenzophenon
 p-Anissäure
 p-Anisaldehyd
 35 3,4-Dihydroxybenzaldehyd
 3,4-Dihydroxybenzoesäure
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure
 4-Hydroxybenzaldehyd
 40 Salicylaldehyd
 Vanillin
 Vanillinsäure sind.

19. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
 45 dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente e) als freies Amin im Falle der in situ Generation oder Reaktions-
 vermittlung in Kaskadenform bei Hydroxybenzotriazol, Benzotriazol eingesetzt wird.
20. Verfahren zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen,
 50 dadurch gekennzeichnet, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis e) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig
 oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wäßrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.
21. Verfahren gemäß 20,
 55 dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem pH-Bereich von 2 bis 11, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C,
 vorzugsweise 40 bis 95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40 % und unter Luft oder Sauerstoff bei normal Druck
 oder 1 - 10 bar durchgeführt wird.
22. Verfahren gemäß Anspruch 20 und 21,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffdichte vorzugsweise 13 - 15 % ist.

23. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21,
dadurch gekennzeichnet, daß vor der Reaktion eine saure Wäsche oder Q-Stufe eingesetzt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, daß die saure Wäsche bei 60-100°C bei pH 4-5,5 für 30-90 min und 4-20% Stoffdichte durchgeführt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, daß die Q-Stufe (mit 0,05 - 1,0 % vorzugsweise 0,2 - 0,5 % Chelatbildner) bei 60-100°C bei pH 4-5,5 für 30-90 min und 4-20% Stoffdichte durchgeführt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, daß für die saure Wäsche und die Q-Stufe 1 Std., 90°C, pH 4,5-5 und 10% Stoffdichte eingehalten werden.
27. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionslösung Hemicellulasen, Cellulasen, Amylasen, Pektinasen oder Lipasen oder ein aus zwei oder mehreren dieser Enzyme bestehendes Gemisch zugesetzt werden.
28. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prosthetische Gruppen oder Mimicsubstanzen wie Hämgruppen und Hämgruppen enthaltende Verbindungen eingesetzt werden.
29. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen eingesetzt werden.
30. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionslösung Reduktionsmittel zugesetzt werden.
31. Verfahren nach Anspruch 30,
dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thiolverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Gluthation eingesetzt werden.
32. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff durch H₂O₂ + Katalase oder H₂O₂ durch GOD + Glucose in situ generiert wird.
33. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionslösung kationenbildende Metallsalze zugesetzt werden.
34. Verfahren nach Anspruch 33,
dadurch gekennzeichnet, daß als Kationen Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Ti³⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺ eingesetzt werden.
35. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Komplexbildner der Reaktionslösung zugegeben werden.
36. Verfahren nach Anspruch 35,
dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentametyhlenphosphonsäure (DTMPA), Nitriotriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) oder andere Eisen-, Mangan- oder Kupfer-Komplexoren, z.B. Diethylamin, Hydroxylamin eingesetzt werden.
37. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß NaOCl eingesetzt wird.
38. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Detergentien eingesetzt werden.

EP 0 717 143 A1

39. Verfahren nach Anspruch 38,
dadurch gekennzeichnet, daß als Detergentien nicht-ionische, ionische, anionische, kationische und amphotere
Tenside zugesetzt werden.
- 5 40. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine der Reaktionslösung zugesetzt werden.
41. Verfahren nach Anspruch 40,
dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder
10 Pflanzengummi und/oder eigene von den Pilzen gebildetes oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysac-
charide eingesetzt werden.
42. Verfahren nach Anspruch 40,
dadurch gekennzeichnet, daß als Proteine Gelantine und/oder Albumin eingesetzt werden.
- 15 43. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß als Zusätze Einfachzucker, Oligomierzucker, Aminosäuren, Polyethylenglycole, Poly-
ethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane eingesetzt werden.
- 20 44. Verfahren nach Anspruch 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß dem System Radikalbildner oder Radikalfänger zugesetzt werden.
45. Verfahren Anspruch 1 und 2 und 20 und 21,
dadurch gekennzeichnet, daß es zur Delignifizierung oder Bleiche von Zellstoffen zeitlich nach allen bekannten
25 Kochverfahren eingesetzt wird.
46. Verfahren nach Anspruch 45,
dadurch gekennzeichnet, daß als Kochverfahren Sulfat-, Sulfit-, Organosolv-, ASAM-Verfahren, Enabatch-Verfahren
u.a. durchgeführt werden.
- 30 47. Verfahren nach Anspruch 46,
dadurch gekennzeichnet, daß es nach zwischen oder vor allen üblichen Bleichstufen und anderen Sequenzen wie
Q-Stufe, saurer Wäsche ect. durchgeführt wird.
- 35 48. Verfahren nach Anspruch 45-47,
dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in mehreren Stufen durchgeführt wird, wobei zwischen jeder Stufe
eine Wäsche oder eine Wäsche und eine Extraktion mit Lauge oder weder Wäsche noch Extraktion stattfindet.
- 40 49. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1,
zur Kohleverflüssigung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 9981

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
E	WO-A-94 29510 (CALL HANS PETER) * Ansprüche 1-34 * -----	1-49	D21C5/00 D21C9/10
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. Mai 1995	Prüfer Fouquier, J-P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM L503 (03.92) (P04C03)